



TITLE:

Fabrication of bulk crystal and thin film of
II -IV- V 2 type compound semiconductor
ZnSnP2 for photovoltaic application(
Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Nakatsuka, Shigeru

CITATION:

Nakatsuka, Shigeru. Fabrication of bulk crystal and thin film of II -IV- V 2 type compound semiconductor ZnSnP2 for photovoltaic application. 京都大学, 2017, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2017-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k20334>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開; 許諾条件により要約は2018-03-23に公開

京都大学	博士（工学）	氏名	中塚 滋
論文題目	Fabrication of bulk crystal and thin film of II-IV-V ₂ type compound semiconductor ZnSnP ₂ for photovoltaic application (II-IV-V ₂ 型化合物半導体 ZnSnP ₂ のバルク結晶および薄膜作製と太陽電池材料への応用)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、II-IV-V₂型化合物半導体 ZnSnP₂を用いた太陽電池実現に向け、バルク結晶を用いた基礎物性研究から薄膜作製、デバイス応用に関する研究結果をまとめたものである。全6章からなる本論文の要旨を以下に示す。</p> <p>第1章は序論であり、現在の太陽電池材料の研究状況を踏まえて ZnSnP₂に注目した背景、ZnSnP₂に関する先行研究および本論文の研究目的がまとめられている。安全で安価な元素から構成される <i>p</i> 型化合物半導体 ZnSnP₂は 1.6 eV の直接遷移型バンドギャップを有し、光吸収係数が 10⁵ cm⁻¹ であることから安価で高効率な薄膜太陽電池材料として期待されるものの、これまでに太陽電池材料への応用研究は報告されていない。本論文では、まず ZnSnP₂バルク結晶の作製技術を確認することでデバイス応用に必要となる基礎物性評価を目標としている。次にバルク結晶を用いて太陽電池構造の最適化を実施することでデバイス化技術を確認し、薄膜作製プロセスを開発することで最終的には ZnSnP₂を用いた高効率薄膜太陽電池の実現を研究目的としている。</p> <p>第2章では、Sn を溶媒としたフラックス法を用いた ZnSnP₂結晶作製および物性評価・制御に関する研究成果がまとめられている。ZnSnP₂は 1960–1970 年代にバルク結晶を用いた物性評価が数件なされているが、得られる結晶はいずれも数 mm 角の微小な薄板状結晶であった。これに対して本論文では、結晶成長時の冷却速度を最適化することで直径最大 1 cm、長さ約 1 cm 程度の ZnSnP₂結晶インゴットの作製に成功している。このような cm 級の結晶は太陽電池デバイス応用を見据えた基礎物性評価を行う上で非常に有用である。本論文では、得られた ZnSnP₂結晶を用いて光学および電気的特性評価を行い、太陽電池材料として有望であることを確認している。また、本章では ZnSnP₂の物性制御についても検討を行っている。ZnSnP₂には Zn, Sn が規則的に配列したカルコパイライト型構造と Zn, Sn が不規則に配列した閃亜鉛鉱型構造の 2 種類が存在する。先行研究では、それぞれの結晶構造でバンドギャップが異なることが示唆されていたが、結晶構造と光学特性の定量的な関係は不明であった。本章では、種々の冷却速度でフラックス法による結晶成長を行い、様々な長範囲規則度を持った ZnSnP₂結晶を作製している。これを基に、長範囲規則度を操作することで ZnSnP₂のバンドギャップの値を制御可能であることを明らかにしている。このような規則–不規則変態を用いたバンドギャップエンジニアリングはこれまでに報告例が少なく、半導体の物性制御に関する重要な知見であると言える。</p> <p>第3章では、X線光電子分光法(XPS)を用いた ZnSnP₂と種々の硫化物半導体とのバンドオフセット調査結果がまとめられている。<i>p</i> 型半導体である ZnSnP₂を太陽電池材料として利用するには、<i>n</i> 型半導体との <i>pn</i> 接合形成が必要である。高効率太陽電池の実現には、上記のヘテロ界面におけるバンドアライメントが重要であることが報告されているが、ZnSnP₂に適した <i>n</i> 型半導体は明らかになっていない。本章では、化合物半導体太陽電池の <i>n</i> 型半導体層として一般に用いられる CdS, ZnS, In₂S₃を化学溶液堆積法により ZnSnP₂バルク結晶上に</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	中塚 滋
<p>作製し, XPS によりバンドオフセット調査を行っている. その結果, CdS は ZnSnP_2 との伝導帯オフセットが $\Delta E_c = -1.2 \text{ eV}$ と大きく n 型半導体材料として不適切であることが示唆された. 一方, ZnS および In_2S_3 は ΔE_c の値はそれぞれ $+0.3, -0.2 \text{ eV}$ と比較的小さく, n 型半導体層として利用できる可能性が示された. 以上のバンドオフセット評価は ZnSnP_2 を用いた高効率太陽電池を実現する上で重要な知見である.</p> <p>第 4 章では, ZnSnP_2 バルク結晶を用いた太陽電池作製およびデバイス構造の最適化を行った結果がまとめられている. 裏面電極材料の選定では, 従来化合物半導体太陽電池で一般的に用いられてきた Mo の場合, ZnSnP_2 とショットキー接合を形成することが分かり, ZnSnP_2 太陽電池の電極材料として不適切であることが示唆された. そこで種々の金属と ZnSnP_2 との接合形成を行った結果, Cu を ZnSnP_2 結晶上に成膜し, 真空雰囲気下で 300°C で熱処理を行うことでオーミック接合が形成されることが明らかとなった. STEM-EDX による断面分析の結果, Mo/ZnSnP_2 界面では相互拡散が見られなかったのに対して, Cu/ZnSnP_2 界面では反応化合物層の形成が確認され, 界面化合物の存在が接合に影響を与えていることが示唆された. 更に, 王水エッチングによる表面研磨ダメージ層の除去を行うことで, ZnSnP_2 を用いた太陽電池としては世界で初めて変換効率約 2 % を報告している. これは, これまで有望性が指摘されながらもデバイス応用が実現されてこなかった ZnSnP_2 の太陽電池研究にブレイクスルーを与えるものである.</p> <p>第 5 章では, スパッタ法により作製した Zn-Sn 金属前駆体薄膜とリン蒸気の反応を利用したリン化法による薄膜作製プロセスの確立および薄膜太陽電池の作製についてまとめられている. 本章では, 冶金学で用いられる化学ポテンシャル図を駆使し, ZnSnP_2 薄膜が得られる条件について検討, 実験を行った結果, リン蒸気圧 (P_4) $\sim 10^{-2} \text{ atm}$, 反応温度 500°C, 反応時間 30 min の条件で ZnSnP_2 薄膜の作製に成功している. ZnSnP_2 薄膜はこれまでに MBE, LPE 等による作製報告があるものの, リン化法のように PH_3 といった毒性ガスを用いず簡便な方法での作製例はこれまでになく, 上記プロセスの確立は工業化を見据えた上でも非常に意義深いと言える. しかし, このリン化法における条件では ZnSnP_2 が突起物状に成長するという問題点が明らかとなった. そこで本章では, リン化過程の組織観察を行うことで, リン化初期段階で Sn を主成分とする粒状物質が薄膜表面に形成され, これらが VLS (Vapor-Liquid-Solid) 成長モードにより突起物に成長したことを明らかにしている. この薄膜形成メカニズムの解明は今後の組織改善に向けた重要な研究指針となることが期待される. 本章では最後に, リン化法により作製した ZnSnP_2 薄膜を用いた薄膜太陽電池の作製し, その特性を評価している. その結果, 光照射により電流発生および pn 接合形成に起因するダイオード特性が確認されたが, 変換効率は 0.01 % 程度と非常に小さいことがわかった. STEM-EDX 観察からは, ZnSnP_2 薄膜のラフネスが大きいことに起因し, 薄膜太陽電池が短絡していることが示唆された. 以上から, 高効率化には光吸収層の組織改善が必須であることを指摘し, 改善方法についても言及している.</p> <p>第 6 章は結論であり, 本研究で得られた成果について要約している.</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、II-IV-V₂型化合物半導体 ZnSnP₂を用いた新規太陽電池実現に向け、バルク結晶を用いた基礎物性研究から薄膜作製、デバイス応用に至る幅広い研究をまとめたものであり、得られた主な成果は次の通りである。

1. Sn を溶媒として用いたフラックス法により、直径最大 1 cm、長さ 1 cm 程度の ZnSnP₂ 結晶の作製に成功し、太陽電池における光吸収層材料として有望な物性値を持つことを明らかにした。また、規則-不規則変態に伴うバンドギャップの変化を定量的に評価し、新たな物性制御技術として有用性を実証した。
2. XPS 測定により化合物半導体太陽電池で一般的に用いられる *n* 型硫化物半導体と ZnSnP₂ のバンドオフセットを明らかにした。これは、高効率太陽電池実現に向けたデバイス設計の指針となる重要な知見である。
3. ZnSnP₂ バルク結晶太陽電池を作製し、デバイス構造の最適化を検討した結果、ZnSnP₂ を用いた太陽電池では世界で初めて変換効率約 2 %を記録した。この研究成果は、これまでデバイス応用が実現されてこなかった当該分野において飛躍的な進歩と言える。
4. Zn-Sn 金属前駆体薄膜とリン蒸気の反応を利用するリン化法により ZnSnP₂ 薄膜作製プロセスを確立した。また、リン化法において ZnSnP₂ が突起物状に成長することが問題であったが、反応メカニズムを明らかにすることで組織改善手法を提案している。

このように、本論文は、ZnSnP₂を用いた高効率太陽電池実現に向け上記の研究成果を上げており、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 29 年 1 月 25 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公開可能日：平成 29 年 3 月 23 日以降